

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—38350

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 83/04

C 08 K 5/02

5/54

識別記号

庁内整理番号

7167—4 J

6911—4 J

6911—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月13日

発明の数 5

審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑭ シリコン組成物並びにその製法及び用法

① 特 願 昭55—106488

② 出 願 昭55(1980)8月4日

優先権主張 ③ 1979年8月3日 ④ 米国(US)

⑤ 63648

⑦ 発 明 者 リチャード・ポール・エクベル  
グ

アメリカ合衆国ニューヨーク州

ラウンド・レイク・ピー・オー

・ボックス451(番地なし)

⑦ 発 明 者 ロナルド・ウィリアム・ラロチ  
エル

アメリカ合衆国ニューヨーク州

クリフトン・パーク・ローヤル

・オーク・ドライブ15番

⑧ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カン  
パニー

アメリカ合衆国12305ニューヨ

ーク州スケネクタディ・リバー

ロード1番

⑨ 代 理 人 弁理士 生沼徳二 外1名

明 細 書

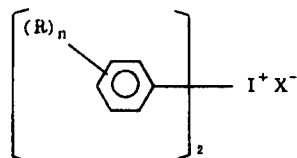
1. 発明の名称

シリコン組成物並びにその製法及び用法

2. 特許請求の範囲

1. (a) 25℃で約10～10,000センチポア  
ズの粘度を有する予備架橋エポキシ官能性ジアル  
キルエポキシ連鎖終端ポリジアルキル-アルキル  
エポキシシロキサンコポリマーシリコン中間流  
体および

(b) 前記ポリオルガノシロキサンシリコン  
中間流体の紫外線開始硬化反応に触媒作用をなす  
有効量の次式:



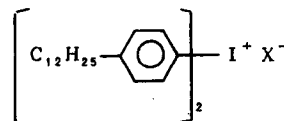
(式中のXはSbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>またはBF<sub>4</sub>を示し、  
各Rはアルキルおよびハロアルキルから選択され  
る同じまたは異なるC<sub>(4-20)</sub>有機基を示し、n

は1～5の整数である)のビス-(アリール)ヨ  
ードニウム塩

を含有する紫外線硬化性シリコン被覆組成物。

2. 前記ビス-(アリール)ヨードニウム塩

が次式:



10の「線状アルキレート」ビス(ドデシルフェニル  
)ヨードニウム塩である特許請求の範囲第1項記  
載の紫外線硬化性シリコン被覆組成物。

3. 前記予備架橋エポキシ官能性ジアルキル  
エポキシ連鎖終端ポリジアルキル-アルキルエ  
15キシシリコンコポリマーシリコン流体が、約  
1～100%のエポキシ官能性シロキサン単位を有  
するジメチル-β-(3,4-エポキシシクロヘキ  
シル)エチルシリル連鎖終端ポリジメチル-メチ  
ル-β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチ  
20ルポリシロキサンコポリマーである特許請求の範

(1)

(2)

図第ノ項記載の紫外線硬化性シリコン被覆組成物。

4. 前記ポリシロキサンコポリマーが約ノ～20%のエポキシ官能性シロキサン単位を有する特許請求の範囲第3項記載の紫外線硬化性シリコン被覆組成物。

5. (a) ビニルまたはアリル官能性エポキシド、  
(b) 25℃で約ノ～100,000センチポアズの粘度を有するビニル官能性シロキサン架橋流体、  
(c) 25℃で約ノ～10,000センチポアズの粘度を有する水系官能性シロキサン前駆流体、および

(d) 前記ビニル官能性架橋流体、ビニルまたはアリル官能性エポキシドおよび水系官能性シロキサン前駆流体間の付加硬化ヒドロシル化反応を促進する有効量の貴金属触媒の反応生成物よりなる予備架橋エポキシ官能性ジアルキルエポキシ連鎖終端ポリジアルキル-アルキルエポキシシロキサンコポリマーシリコン流体を含有する紫外線硬化性エポキシ官能性シリコン中間流体組成

(3)

10. 前記水系官能性シロキサン前駆流体がテトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、ジメチル水系連鎖終端線状ポリジメチルシロキサン、ジメチル水系連鎖終端ポリジメチル-メチル水系シロキサンコポリマーおよびテトラメチルジヒドロシロキサンよりなる群から選択される特許請求の範囲第5項記載の組成物。

11. さらに、組成物の基体への接着を改良する有効量のβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを含有する特許請求の範囲第5項記載の組成物。

12. (a) 反応器内で約100重量部の「線状アルキレート」ドデシルベンゼン、約30～60重量部のヨウ素酸カリウム、約60～100重量部の無水酢酸および約150～200重量部の氷酢酸を一括にして混合物とし、

(b) 前記反応器内で前記混合物を連続的に混合し、

(c) 前記混合物を約-10℃～+10℃に冷却し、

(d) 前記反応器内の混合物に濃硫酸と氷酢酸の

(5)

物。

6. 前記ビニルまたはアリル官能性エポキシドが脂環式エポキシ化合物である特許請求の範囲第5項記載の組成物。

7. 前記脂環式エポキシ化合物がタービニルシクロヘキセンオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシドおよびジシクロペンタジエンモノオキシドよりなる群から選択される特許請求の範囲第6項記載の組成物。

8. 前記貴金属触媒がルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金の錯体を含む白金族金属錯体の群から選択される特許請求の範囲第5項記載の組成物。

9. 前記ビニル官能性シロキサン架橋流体がジメチルビニル連鎖終端線状ポリジメチルシロキサン、ジメチルビニル連鎖終端ポリジメチル-メチルビニルシロキサンコポリマー、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンおよびテトラメチルジビニルジシロキサンよりなる群から選択される特許請求の範囲第5項記載の組成物。

(4)

混合物よりなる約80～120重量部の酸溶液を加えて反応混合物を形成し、この際反応混合物の温度を約-5℃～+5℃に維持するのに有効な流量で前記酸溶液を加え、

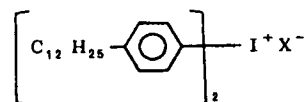
(e) 前記反応混合物に約5～10重量部のIa族またはIIa族金属の硫酸水素塩を加え、

(f) 前記反応混合物に約30～60重量部のNaSbF<sub>6</sub>、NaAsF<sub>6</sub>、NaPF<sub>6</sub>およびNaBF<sub>4</sub>よりなる群から選択される塩を加え、

(g) 前記反応器に約100～150重量部の沸点200℃以下の脂肪族有機溶剤を加え、暗所で約2～4時間かきまぜ、

(h) 水性相と非水性相とを分離し、非水性相を濃縮する

15 工程よりなる方法によつて合成された、次式：



20

(6)

20

(式中のXはSbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>またはBF<sub>4</sub>を示す)  
を有するビス-(4-ドデシルフェニル)ヨードニウム塩よりなる、シリコーン被覆組成物に用いる紫外線硬化開始剤。

1/3. さらに、前記紫外線硬化性エポキシ官能性シリコーン中間流体の紫外線開始硬化反応に触媒作用をなすのに有効な約0.5〜5.0重量%の量のビス-(4-ドデシルフェニル)ヨードニウム塩を含有する特許請求の範囲第5項記載の紫外線硬化性エポキシ官能性シリコーン中間流体組成物。

1/4. 紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルフィルム、ガラスおよび金属箔よりなる群から選択される基体に被覆された特許請求の範囲第1/3項記載の触媒添加シリコーン組成物。

1/5. 前記シリコーン組成物が有効量の紫外線で硬化された特許請求の範囲第1/4項記載の被覆基体。

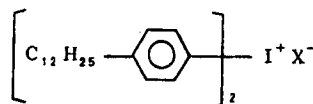
1/6. 材料を平常時これに接着する他の材料に対して非付着性にするにあたり、

(a) 25℃で約10〜10,000センチポアズの粘

(7)

工程よりなる材料を非付着性にする方法。

1/7. 前記ビス-(アリアル)ヨードニウム塩が次式：



の「線状アルキレート」ビス-(ドデシルフェニル)ヨードニウム塩である特許請求の範囲第1/6項記載の方法。

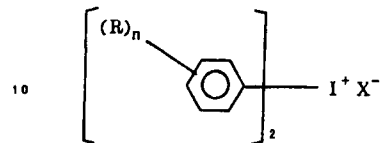
1/8. 前記予備架橋エポキシ官能性シリコーン中間流体が25℃で約10〜10,000センチポアズの粘度を有し、約1〜100%のエポキシ官能性シロキサン単位を含有するジメチル-β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルシリル連鎖終端ポリジメチル-β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルポリシロキサンコポリマー流体である特許請求の範囲第1/6項記載の方法。

1/9. 前記予備架橋シリコーン中間流体が約1〜20%のエポキシ官能性シリコーン単位を有す

(9)

特開昭56-38350 (3)

度を有し、約1〜100%のエポキシ官能性シロキサン単位を有する予備架橋エポキシ官能性ジアルキルエポキシ連鎖終端ポリジアルキル-アルキルエポキシシロキサンコポリマーシリコーン中間流体と、前記エポキシ官能性シリコーン中間流体の紫外線開始硬化反応に触媒作用をなす有効量の次式：



(式中のXはSbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>またはBF<sub>4</sub>を示し、各Rはアルキルおよびハロアルキルから選択される同じまたは異なるC<sub>(4-20)</sub>有機基を示し、nは1〜5の整数である)のビス-(アリアル)ヨードニウム塩とを混合したシリコーン被覆組成物を基体に塗布し、

(b) 前記シリコーン流体を有効量の紫外線に露出して硬化する

(8)

る特許請求の範囲第1/6または1/8項記載の方法。

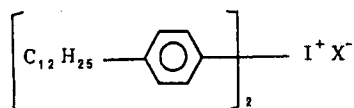
20. 前記シリコーン被覆組成物を紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルフィルム、ガラスおよび金属箔よりなる群から選択される基体に塗布する特許請求の範囲第1/6項記載の方法。

21. 紫外線への露出を約0.05〜1.5秒間行い特許請求の範囲第1/6項記載の方法。

22. 前記シリコーン被覆組成物を基体に厚さ約0.1〜5.0ミルの層状に塗布する特許請求の範囲第1/6項記載の方法。

23. さらに、紫外線硬化性エポキシ官能性シリコーンの基体への接着を促進するのに有効な量のβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを加える工程を含む特許請求の範囲第1/6項記載の方法。

24. 25℃で約10〜10,000センチポアズの粘度を有する予備架橋エポキシ官能性ポリジオルガノシロキサンシリコーン中間流体を、前記ポリジオルガノシロキサンシリコーン流体の紫外線開始硬化反応に触媒作用をなす有効量の次式：



(式中のXはSbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>またはBF<sub>4</sub>を示す)のビス-(4-ドデシルフェニル)ヨードニウム塩と混合する工程よりなる紫外線硬化性シリコーン被覆組成物の製造方法。

25. 前記予備架橋エポキシ官能性ポリジオルガノシロキサンシリコーン中間流体が約1〜100%のエポキシ官能性シロキサン単位を有するジメチル-β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルシリル連鎖終端ポリジメチル-メチル-β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルポリシロキサンコポリマーである特許請求の範囲第24項記載の方法。

26. 前記予備架橋エポキシ官能性シリコーン流体が約1〜20%のエポキシ官能性シロキサン単位を有する特許請求の範囲第24項記載の方法。

27. さらに、有効量のβ-(3,4-エポキシ

01

多量のエネルギー消費が必要である。その上、汚染を排除するために、溶剤蒸気が空気中に逃げ出すのを防止する必要がある。溶剤全量の除去そして回収は必然的に、多大な装置およびエネルギーの消費を伴う。

従つて、溶剤を含有せず、しかも基体に塗布するのが容易な被覆組成物を得る必要があることが認識されている。かかる無溶剤被覆組成物は「100%固形分」組成物と称されることもある。被覆組成物に溶剤が存在しないと、硬化を達成するのに要するエネルギーの量が少なくなり、高価な汚染防止装置が不要になる。本発明は、有効量の線状アルキレートジアリアルヨードニウム塩と組合わせ、紫外線に露出されたときに硬化して非付着表面になる無溶剤予備架橋エポキシ官能性ポリジオルガノシロキサン流体を提供する。

剥離塗料は、ある材料表面を平常時はこれに接着する他の材料に対して非付着性にする必要がある多数の用途に有用である。シリコーン紙剥離組成物は、ラベル、化粧板、転写テープなど用

03

特開昭56- 38350 (4)

シクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを添加する工程を含む特許請求の範囲第24項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

5 本発明は改良された紫外線硬化性シリコーン被覆組成物に関する。本発明は特に、特定の線状アルキレートヨードニウム塩の存在下で紫外線により効果的に硬化される予備架橋エポキシ官能性ポリジオルガノシロキサンシリコーン流体に  
10 関する。これらの紫外線硬化性シリコーン被覆組成物は剥離紙用途に特に適当である。

シリコーン組成物は、ある材料表面を平常時はこれに接着する他の材料に対して非付着性にするために、以前から使用されてきた。長年の間、  
15 被覆材料の粘度を被覆用途に適当となるように調節するために、シリコーン被覆材料を適当な溶剤への分散液として塗布することが必要であつた。しかし、溶剤は被覆材料を塗布し易くするが、塗布後に溶剤を蒸発させなければならないので、こ  
20 の方法は非常に非効率である。溶剤の蒸発には

02

の感圧接着剤を剥離する被膜として広く用いられている。紙、ポリエチレン、マイラー(Mylar)などの基体上のシリコーン剥離被膜は、食品包装および工業的包装用途に非付着表面として有用で  
5 である。

例えば、ラベルに接着剤を塗布した場合、使用時に裏当て紙をラベルから簡単にはがすことができ、しかもラベルがのつていた基体または裏当て紙からラベルがはがされたことにより、ラベル  
10 の接着性能が低下されることがないのが望ましい。同じことがロールの形態をとるある種の接着テープについても成り立つ。テープをロールから容易にはがすことができ、しかもテープが接着性能を保持することが必要である。このことは、接  
15 着テープのロールを製造する際に接着剤と接触するテープの非接着面を、シリコーン剥離組成物で被覆することによつて実現できる。

シリコーン剥離組成物は大抵の場合、反応性ポリシロキサンの有機溶剤、例えばトルエンへの  
20 分散液として、または水への乳濁液として市販さ

04

れている。そこで硬化剤としても知られる架橋触媒をポリシロキサン-溶剤混合物に加える。この被覆組成物を基体に塗布し、塗布済み基体をオープンに通して分散媒を蒸発させるとともに、シリコンを硬化させて非付着性または「不粘着性」表面とする。前述したように、この過程は、商業的に有利な速度で溶剤をとばし硬化を行うにはオープン温度を高くする必要があるので、非常に多量のエネルギーを消費する。

これらの溶剤基材製品を用いることは、エネルギーコストが上昇し、環境への溶剤排出に対する規制が厳しくなっているため、益々魅力の薄いものとなつていく。他の無溶剤シリコン剥離組成物、例えば本出願人に譲渡された米国特許出願第40015号(1979年5月17日出願)に記載されたシリコン剥離組成物は、炭化水素排出の環境問題を解決しているが、依然として適正な硬化を達成するのに高いオープン温度を必要とする。

最適なエネルギー節約および生態学的に考慮すべき必要条件の双方を満たすのは放射線硬化性

組成物である。特に、紫外線硬化性/00%固形分シリコン剥離系は、高いオープン温度および高価な溶剤回収装置を不要とし、従つて有用な商業的に望ましい製品である。

5 紫外線硬化性シリコン組成物は新規ではない。本出願人に譲渡されたR. V. ヴィヴェンティ(Viventi)の米国特許第3,876,282号(1974年6月11日公告)に、室温硬化性(RTV)シリコン組成物が記載されており、この場合には遊離基型光増感剤の存在下で紫外線を照射すると、ポリシロキサンに結合したメルカプトアルキル置換基が遊離基プロセスに従つてビニル官能性シロキサンに付加する。ヴィヴェンティが記載した特定の組成物は硬化速度が余りに遅いので、剥離紙用途に有用でない。さらに、メルカプトアルキル光反応性置換基を用いると、製造製品および硬化済み材料双方ともにいやなにおいがする。

紫外線は、放射線硬化機構の技術分野を熟知した技術者によく知られた普通的光増感剤の存在下で、遊離基架橋反応を開始する。しかし、硬

09

09

化剤として光増感剤(例えばベンゾフェノン)を使用するシリコン組成物には、早期反応を防止するとともに妥当な保存寿命を得るために、安定剤(例えばヒドロキノン)も添加する必要がある。

通常入手できる光増感剤は、シリコン被覆組成物の基本的出発材料であるポリジメチルシロキサン流体にごく僅かしか溶解しない。溶解度が低いのでこれらの必要成分の選択が問題となる。遊離基系に固有のもう一つの難関は酸素抑制で、妥当な時間以内に硬化させるために、照射を受けている間被覆基体を不活性雰囲気中に置く必要がある。不活性雰囲気を用いると、被覆硬化過程の複雑さと経費が増加する。

本発明者は、剥離被覆用途に適当な紫外線硬化性エポキシ官能性シリコンが狭いエポキシ含量および粘度範囲に入ることを見出した。これらのパラメータに関する限界は、シリコン流体を種々の基体に厚さ0.1〜0.3ミルの層状に塗布する必要があることと、これらの配合組成物が紫外線照射時に迅速に硬化する必要があること、そ

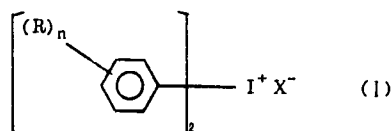
して同時に基体によく接着する必要があることによつて課せられる。

エポキシ官能性シリコン流体を薄い被覆状に塗布する必要条件から、シリコン流体が、例えば約500〜25,000センチストークのように低い粘度の流体である必要がある。従つてエポキシ官能性シリコンが低分子量流体である必要がある。また、十分な架橋を達成し、基体によく接着する密な、<sup>傷つけ抵抗性</sup>半乾性の被覆を形成するため

10 に、硬化触媒の効率が高くなければならない。触媒はエポキシ官能性シリコン流体によく溶解または分散し得なければならないから、その上に高効率の光開始剤という必要条件が加わると、触媒の構造は厳しく限定される。本出願人に譲渡されたJ. V. クリヴェロ(Crivello)の米国特許出願第744477号(1978年12月29日出願)に開示された、ジメチルエポキシ連鎖終端線状ポリジメチルシロキサン流体のための紫外線開始カチオン開環硬化機構においては、次式：

07

08



(式中のX = SbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>またはBF<sub>4</sub>、各Rはアルキルおよびハロアルキルの中から選択される同一のまたは異なるC<sub>(4-20)</sub>有機基を示し、nは1〜5の整数である)のビス-(アリール)ヨードニウム塩を使用する。クリヴェロの特許出願に記載された触媒は濃厚な高粘度液体または蠟質固体で、本発明で使用する低分子量エポキシ官能性シリコーンに僅かしか分散しない。この触媒は典型的なジアリールヨードニウム塩の溶解度特性を呈する。即ち、極性有機溶剤、例えばクロロホルムおよびアセトンに可溶であるが、非極性有機溶剤、例えばペンタン、ヘキサンおよび石油エーテルに不溶である。このような溶解度挙動のため、エポキシ官能性シリコーン紙剝離組成物の迅速な光硬化を開始する目的へのこれらの塩

09

物品を剥すのに余計な力を要する。しかし、接着剤の剝離特性を選択的に制御したい場合には、このことは有用な性質となる。

本発明におけるエポキシ官能性ポリジオルガノシロキサンシリコーン流体は、さらに特定すると、ポリシロキサン単位が低級アルキル置換基、特にメチル基を含有するジアルキルエポキシ連鎖終端ポリジアルキル-アルキルエポキシシロキサンコポリマーである。エポキシ官能性は、ポリジメチル-メチル水素シロキサンコポリマーのポリシロキサン鎖上の水素原子の幾つかを、ヒドロシル化(hydrosilation)付加反応にて、エチレン系不飽和およびエポキシド官能性双方を含有する他の有機分子と反応させることによつて得られる。エチレン系不飽和化合物は触媒量の白金族金属の存在下でポリヒドロアルキルシロキサンに付加してコポリマーを形成する。かかる反応は他のシリコーン組成物の場合硬化機構であるが、本発明においては、この架橋が制御量だけシリコーン前駆流体または中間流体で生起するのが許され、こ

20

の使用可能性は厳しく限定される。

クリヴェロは、Rが4〜20個の炭素原子を有するアルキル、ハロアルキルおよび枝分れアルキル基の中から選択される同じ有機基となり得ると記載しているが、本発明に開示されているような「線状アルキレート」ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム塩の特異な性質を正しく認識していない。ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム塩はポリシロキサン基材ポリマー流体に迅速に溶解し、全体に分散し、従つて効率よい光開始剤である。これらの塩は、本発明の新規なエポキシ官能性シリコーン被覆組成物に用いるのに特に優れた適合性を有する。

エポキシ官能性シリコーン紙剝離被覆組成物は、通常、その被膜を用いる最終用途、即ち高付着性の感圧接着剤を剝離し得る非付着性表面を提供する最終用途に基づいて、そのエポキシ含量が約1/2重量%以下でなければならない。シリコーン組成物のエポキシ含量が約1/2重量%以上であると、硬化したシリコーン被膜から接着剤被覆

20

れを「予備架橋」と称している。シリコーン前駆流体の予備架橋は、組成物が部分的に架橋または硬化していることを意味し、これによりほとんどエネルギーを使わずに、かつ溶剤を用いる必要なしに迅速な紫外線開始硬化を達成する利点を得られる。

本発明の紫外線硬化性エポキシ官能性シリコーン中間流体は、予備架橋エポキシ官能性ジアルキルエポキシ連鎖終端ポリジアルキル-アルキルエポキシシロキサンコポリマーシリコーン流体よりなり、これはビニルまたはアリル官能性エポキシドおよび25℃で約1/100,000センチポアズの粘度を有するビニル官能性シロキサン架橋流体を25℃で約1/10,000センチポアズの粘度を有する水素官能性シロキサン前駆流体と、これらビニル官能性架橋流体、ビニル官能性エポキシドおよび水素官能性シロキサン前駆流体間の付加硬化ヒドロシル化反応を促進する有効量の貴金属触媒の存在下で反応させた反応生成物である。

20 ビニルまたはアリル官能性エポキシドは脂環

22

式エポキシ化合物、例えばα-ビニルシクロヘキセンオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシドおよびジシクロペンタジエンモノオキシドとすることができる。

貴金属触媒はルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金の錯体を含む白金族金属錯体の群から選択することができる。

ビニル官能性シロキサン架橋流体はジメチルビニル連鎖終端線状ポリジメチルシロキサン、ジメチルビニル連鎖終端ポリジメチル-メチルビニルシロキサンコポリマー、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンおよびテトラメチルジビニルジシロキサンよりなる群から選択することができる。

水素官能性シロキサン前駆流体はテトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、ジメチル水素連鎖終端線状ポリジメチルシロキサン、ジメチル水素連鎖終端ポリジメチル-メチル水素シロキサンコポリマーおよびテトラメチルジヒドロ

ジシロキサンよりなる群から選択することができる。

上述した予備架橋エポキシ官能性シリコン中間流体を適当なビスアリールヨードニウム塩と組合せると、紫外線で硬化反応を開始して最終生成物、例えば無溶剤シリコン剝離被膜を形成することができる。この組成物の基体への接着性を、少量のβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを添加することによりつて改良することができる。

本発明の紫外線硬化性エポキシ官能性シリコン組成物はセルロース系および他の基体、例えば紙、金属、箔、ガラス、PEK紙、SCK紙ならびにポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリエステルフィルムに塗布することができる。紫外線で開始される反応により本発明のエポキシ官能性シリコン組成物が硬化し、被覆基体に非付着性、不粘着性表面が形成される。

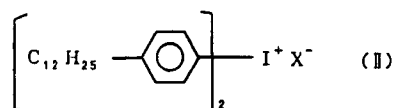
本発明の紫外線硬化性シリコン被覆組成物は、25℃で約10~10,000センチポアズの粘

23

24

度を有する予備架橋ジアルキルエポキシ連鎖終端ポリジアルキル-アルキルエポキシシロキサンシリコン流体に、シリコン被覆組成物の紫外線開始硬化反応に触媒作用をなす有効なヨードニウム塩を組合せることによつて得られる。

本発明に用いる好適な紫外線開始剤は「線状アルキレート」ドデシルベンゼンから誘導されたジアリールヨードニウム塩である。かかる塩は次の一般式を有する。



ここでX = SbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>またはBF<sub>4</sub>。これらのビス(α-ドデシルフェニル)ヨードニウム塩は、広い範囲のエポキシ官能性シリコンを紫外線硬化するのに極めて効果的な開始剤である。

「線状アルキレート」ドデシルベンゼンは商業的に周知であり、C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> α-オレフィン留分でのベンゼンのフリーデル-クラフトアルキル

化反応によつて製造される。従つて、このアルキレートは過半量の枝分れ鎖ドデシルベンゼン含有するが、実際のところドデシルベンゼンの他の異性体、例えばエチルデシルベンゼンとウンデシルベンゼン、トリデシルベンゼンなどの異性体が相当な量存在する。しかし、このような混合物は線状アルキレート誘導触媒の分散性に寄与し、材料を流体に維持する助剤として作用する。これらの触媒は室温で易流動性の粘稠流体である。

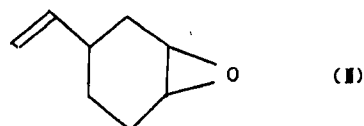
これらの新規なビス-ドデシルフェニルヨードニウム塩(II)は先に定義したジアリールヨードニウム塩(I)とは大きく異なる。これらの塩(II)はペンタン可溶性かつ水不溶性である。これらの枝分れ鎖置換塩の溶解度および触媒効率の改良は、直鎖n-トリデシルベンゼンおよびn-ドデシルベンゼンから製造された類似の塩と比較することにより、さらに強調される。これらの塩の2例を挙げると、長い線状炭化水素鎖を有するビス(α-n-トリデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩およびビス(

25

26

α- n - ドデシルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩がある。新規な塩(II)とは対照的に塩(I)は、ペンタンにも水にも不溶の蠟状固体であり、本発明の被覆組成物に用いられるエポキシ官能性シリコンに極く僅かしか分散しない。これらの触媒は剥離被膜に使用された場合極めて遅い紫外線硬化を呈する。

本発明の紫外線硬化性シリコン被覆組成物は新規なエポキシ官能性シリコン流体を使用し、これは種々の方法で製造することができる。エポキシ化合物、例えば次式：



で表わされるα-ビニルシクロヘキセンオキシドをSi-H官能性ポリシロキサンと組合せることができる。ビニル官能基とSi-H基との間にヒ

27

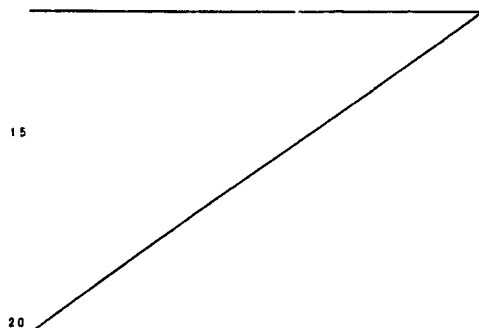
言い換えると、通常のシリコン被覆組成物は生成物を最終状態に硬化するために、高いオープン温度のような大きなエネルギー消費を必要とする。しかし、本発明は既にある量の予備架橋またはヒドロシル化を受けているエポキシ官能性中間流体を使用し、従つて本発明で規定されるヨードニウム塩開始剤の存在下で最終状態に硬化するのに少量の紫外線しか必要としない。

エポキシ官能性シリコンはオレフィン部分を含有する他のビニルまたはアリル官能性エポキシ化合物、例えばアリルグリシジルエーテルまたはグリシジルアクリレート、ビニルノルボルネモノオキシドおよびジシクロペンタジエンモノオキシドから製造することができる。シクロヘキシルエポキシ化合物が特に有用であるが、生成物の特性を著しく変えることなく他のビニル官能性脂環式エポキシ化合物も使用できる。本発明の範囲は実施例で使用したα-ビニルシクロヘキセンオキシド類のみに限定されない。

エポキシ官能性ポリシロキサン中間流体は種

28

ドロシル化としても知られる付加硬化反応が生起する。シリコン被覆組成物は、これに紫外線触媒を加える前に、ある量の「予備架橋」を受けていることに注意すべきである。予備架橋は5 Si-H官能基がジメチルビニル終端線状ポリジメチルシロキサン流体または他のビニル含有ポリシロキサンのビニル基と反応し得ることを意味し、このように予備架橋されていない組成物に必要とされるエネルギーよりはるかに少ないエネルギー10消費で最終不粘着状態に硬化し得る組成物を提供する目的に役立つ。



29

種の方法で製造することができる。以下の実施例によりこれらの方法の幾つかを具体的に示すが、本発明はこれらの実施例により限定されないことを理解すべきである。当業者はこれらの実施例5を考慮して、他のエポキシ官能性シリコン中間流体を製造することができるであろう。

#### 実施例 /

平均分子量62,000を有するジメチルビニル連鎖終端線状ポリジメチルシロキサン流体4709を549のα-ビニルシクロヘキセンオキシドおよび0.29のLamorex触媒(オクチルアルコールに溶解したH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>、本出願人に譲渡された米国特許第3,220,972号、1965年11月30日公告に記載されている)と混合した。これらの材料を15 5509のヘキサンに溶解し、次いでこの溶液に309のテトラメチルシクロテトラシロキサン(MeHSiO)<sub>4</sub>をゆつくり加えた。得られた混合物を70℃で3時間還流させた。ヘキサン溶剤を真空下60℃でストリッピング除去し、粘度27520センチポアズを有する濁った流体をエポキシ官能

30

性予備架橋シリコーン生成物として得た。

#### 実施例 2

平均分子量6000のジメチル水素連鎖終端線状ポリジメチルシロキサン流体300gを0.2gのLamoureux白金触媒と一緒にし、200gのヘキサンに溶解した。この溶液にかきまぜながら、4.2gのテトラビニルテトラメチルシクロテラシロキサン(MeViSiO)<sub>4</sub>および7.6gのα-ビニルシクロヘキセンオキシドの混合物を滴加した。得られた反応混合物を70℃で2時間還流させた。溶剤をストリッピング除去して得られるエポキシ官能性シリコーン中間流体は、粘度800センチポアズを有する透明な琥珀色の流体であつた。

#### 実施例 3

本例のエポキシ官能性シリコーン流体は、実施例1および2と比較して優れた保存寿命および性能を有する。18.8gのα-ビニルシクロヘキセンオキシドを0.05gの白金触媒および7.0gのジメチルビニル連鎖終端ポリジメチル-メチルビニルシロキサンコポリマー(6.4gのメチル-ビ

特開昭56-38350(9)

ニル置換を含み、粘度100センチポアズを有する)と一緒にする。これらの材料を2ℓフラスコ中の300gのヘキサンに溶解し、これに合計2.85gのSi-H単位を含有し粘度100センチポアズを有するジメチル水素連鎖終端ポリジメチル-メチル水素シロキサンコポリマー300gを加えた。このシロキサン流体をヘキサン溶液にかきまぜながら90分間にわたつてゆつくり加えた。添加完了後、反応混合物を70℃で8時間還流させた。この時点で3.0gのノ-オクテンを反応混合物に加え、再び還流を18時間行つた。上述したようにヘキサン溶剤をストリッピング除去したところ、粘度380センチポアズを有する透明な生成物が残り、これは5.8gのエポキシをα-ビニルシクロヘキセンオキシドの形態で含有した。ノ-オクテンが効果的な掃去剤として作用するので、生成物の赤外分析で残留遊離MeHはまったく検出されなかつた。

#### 実施例 4

2ℓフラスコ中の300gのヘキサンに11.9g

33

34

のα-ビニルシクロヘキセンオキシドおよび0.05gの白金触媒を実施例3に記載した15gのビニル官能性流体と共に溶解した。この混合物に、粘度125センチポアズを有し1.75gのメチル水素単位を含むジメチル水素連鎖終端ポリジメチル-メチル水素シロキサンコポリマー300gを加えた。この流体をヘキサン溶液にかきまぜながら30分間にわたつてゆつくり加え、反応混合物を70℃で8時間還流させた。この時点で0.2gのMeHが未反応であることが検出されたので、6gのノ-ヘキセンを掃去剤として加え、再び還流を16時間行つたところ、未反応MeHは検出されなかつた。溶剤を除去した後、残つた透明な流体生成物は粘度312センチポアズを有し、3.4重量部のエポキシをα-ビニルシクロヘキセンオキシドの形態で含有した。

Si-H官能性流体は触媒量の白金の存在下で大気中の水分にさらされると急速に老化してゲルになるので、最終生成物中の未反応Si-H官能基の量をできるだけ少なくするのが望ましい。実施

例3および4に記載したように、少量の低沸点ノルマルアルケン、例えばオクテンおよびヘキセンを添加することにより、ヒドロシル化反応中にこれらのアルケンがMeH掃去剤として働き、生成物に他の影響を与えることなしに未反応MeHを検出不能範囲に減少させる。次の溶剤ストリッピング工程の間に余分なアルケンは容易に除去される。

上記実施例は、本発明を完成する過程で開発されたエポキシシリコーン合成の範囲とその変更に関する限られた説明である。水素官能性前駆流体のヒドロシル化反応中に少量のビニル官能性ジメチルシリコーン流体をビニルエポキシドに添加することにより、生成物に適正性能を得るのに必須の予備架橋を達成できるだけでなく、上記エポキシ官能性シリコーン中間流体の粘度を効果的に制御することができる。

本発明のエポキシ官能性シリコーン被覆組成物は、有効量の紫外線照射で最終不粘着状態に硬化される。かゝる硬化を行うために、カチオン系紫外線触媒をエポキシ官能性流体に混入する。

33

34

本発明の目的には、線状アルキレートドデシル置換基を含有するビスアリールヨードニウム塩が極めて効果的な紫外線開始剤であることを確かめた。特に有効なのは、例えば式(II)を有するビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩であり、これは次のようにして合成することができる。24の三つ口丸底フラスコに機械的スターラ、温度計、窒素入口および均圧滴加ロートを取付ける。この反応器に約100重量部の線状アルキレートドデシルベンゼンを加える。これに約30~60重量部のヨウ素酸カリウム、約60~100重量部の無水酢酸および約150~200重量部の氷酢酸を加える。反応器内の混合物を連続的にかきまぜるとともに、約-10℃~+10℃の温度に冷却する。温度を下げるにはドライアイス-アセトン浴が有効である。反応器の中味に約80~120重量部の酸溶液を加えて反応混合物を形成する。酸溶液は濃硫酸と追加の氷酢酸との混合物とすることができ、酸溶液は約72~60重量部の濃硫酸と約

40~80重量部の氷酢酸との混合物とするのがよい。この酸溶液を、反応混合物の温度を約-5℃~+5℃に維持するのに有効な流量で反応混合物に添加する。添加終了後、濃厚な橙色のスラリーが得られ、この反応混合物を0℃前後の温度で約2~4時間ゆつくりかきまぜる。次に反応混合物をゆつくり約20~30℃の温度まで昇温させるとともに、かきまぜを約8~15時間続ける。

反応混合物の温度が20℃に近づくにつれて温和な発熱反応が起るが、この発熱反応は反応器を冷却浴中に再び入れることによつて素早く制御することができる。次に反応混合物を約500~1,000重量部の水で希釈し、この混合物にかきまぜながら約5~10重量部の硫酸水素ナトリウムまたは他のIa族またはIIa族金属の硫酸水素塩を加える。

約30~60重量部のヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウムを反応混合物に加える。この混合物に約100~150重量部のペンタンを加え、混

合物を暗所で約2~4時間かきまぜる。かくして水性相と非水性相とが分離する。分液ロートを使用して2相を分離する。分離後、水性相を別のペンタンでさらに抽出することができる。ペンタン抽出液を非水性相と一緒にし、この混合物を新鮮な水で洗い、次いで真空中で濃縮して赤茶色の油状物を得る。この後この油状物を暗所に保管する。この油状物はビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩の純度約50%の反応混合物である。上述した方法による合成で得られるビスアリールヨードニウム塩は純度約50%にすぎないが、それにもかかわらず、この塩は本発明のエポキシ官能性シリコーン被覆組成物の紫外線硬化反応を開始するのに極めて効果的である。さらに精製することは、有用ではあるが、必要ではない。

勿論、上記合成手順に僅かな変更を加えるだけで式(II)の他の有効な紫外線開始剤塩を得ることができる。例えば、ヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウムを $AsF_6$ 、 $PF_6$ または $BF_4$ を含む塩に

代えることにより式(II)の紫外線開始剤を得ることができる。

#### 実施例 5

初期硬化の研究を次のように行つた。エポキシ官能性シリコーンを実施例1および2に記載した通りに製造し、2重量部の式(II)のカチオン紫外線硬化触媒塩で処理した。即ち2成分を完全に混合した。式(II)で表わされる紫外線硬化触媒の効能を式(I)で表わされる紫外線硬化触媒と比較して第1表に示す。第1表に列挙した各実験において、項目「合成」は使用したエポキシ官能性前駆流体を製造した方法を示す。項目「エポキシ重量部」は選択したエポキシ官能性シリコーン流体中のエポキシ官能基の重量パーセントを示す。次にエポキシ官能性シリコーン流体と紫外線硬化触媒塩との完全な混合物をスライドガラスに厚さ約2ミルの層として塗布した。被覆をサンプルから5インチの距離に取付けた1個のGEH3T7中圧水銀アーク灯に露出した。この硬化系には不活性ガス包囲が不要であるので、サンプルすべ

てを外気雰囲気中で照射した。次表での表現「硬化」は不粘着性固体被膜の形成を意味する。

第 I 表

実験	合成	粘度	エポキシ重量%	紫外線硬化触媒および硬化時間	
				(I)	(II)
A	実施例1	875cps	9.75	10秒後僅かにゲル化	硬化、10秒
B	実施例2	100cps	3.8	硬化せず、10秒	硬化、10秒
C	実施例2	800cps	2.4	硬化、10秒	硬化、10秒
D	実施例2	143cps	2.9	硬化せず、10秒	硬化、10秒

## 実施例 6

代表的な剝離基体に塗布されるエポキシ官能性シリコーンの薄い被覆用の紫外線硬化触媒としてのビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩の効能を評価する。2重量%のビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩を含有する数種の

エポキシ官能性シリコーンの被覆混合物を実施例5に記載した通りに製造し、ドクターブレードを用いてスーパーカレンダー加工クラフト(SCK)紙、ポリエチレンクラフト(PEK)紙およびマイラー基体に厚さ約0.5ミルの被覆として塗布した。次に被覆サンプルを被覆面から5インチの距離に取付けた1個のH3T7紫外線灯で、不粘着性被膜が得られるまで照射した。次に、剝離被覆を熟知する者によく知られた技術によつてフィルムの摩擦落ち、傷汚れ、移行(マイグレーション)および剝離特性を定性的に測定することによつて、得られたフィルムをその剝離剤としての能力について評価した。

摩擦落ちは、シリコーン被膜が基体に接着できず、ゆるやかな指圧で硬化シリコーンが小さな球状でこすり落とされるときに起る。傷汚れは不完全硬化被膜において、指をシリコーンフィルムを横切つて強く押し付けた後にはつきりした永久的すじが残るときに検出される。移行はScotch(商標名)セロファンテープ試験によつて

剝離

69

40

検出される。No. 610スコッチテープの切片をまずシリコーン被膜に強く押し付け、次いではがし、二つに折りたたんだ後折り片同士が接着すれば、被膜が十分硬化しており無移行であるとみなす。スコッチテープ試験によりシリコーン被膜が無移行であると示された場合、このシリコーン被膜が硬化済み組成物と剝される強接着性スコッチテープとの間の接着力よりはるかに大きい接着力で基体に接着しているので、このシリコーン被膜を剝離被膜であるとみなす。これらの定性試験は、シリコーン紙剝離被膜の硬化の完全性を確認するために普遍的に使用されている。

第II表に列挙したエポキシ官能性シリコーン流体サンプルはすべて、2重量%の式(II)の粗製ヨードニウム塩で触媒添加されたとき、1個の紫外線灯での照射約10~15秒以内に、試験した3つの基体(SCK, PEKおよびマイラー)上で半乾きおよび移行のない非粘着性表面に硬化した。さらに、基体を暖めるとSCK上の硬化被膜の摩擦落ちを最小限に抑え得ることを確かめた。しか

し、紫外線硬化処理に用いる水銀灯が多量の熱を発生するので、セルロース基体からの摩擦落ちはこのような条件下では問題とならないだろう。次表において項目「合成」はエポキシ官能性シリコーン流体を製造した方法を示す。

第 II 表

実験	合成	粘度	エポキシ重量%	硬化速度		
				SCK	PEK	マイラー
10 A	実施例1	782cps	10.8	10~15秒	10~15秒	10~15秒
B	実施例3	950cps	15.3	10~15秒	5秒	10~15秒
C	実施例3	95cps	12.2	硬化せず(ヌメリ)傷汚れ	15秒	15秒

剝離

実験Cで使用したシリコーンブレンドは粘度が低いので、このブレンドがSCK紙の表面中に深く浸透し良好な硬化が阻止された。試験したサンプルすべてが、PEK紙上では、接着促進剤の必要なしで優れた硬化を呈した。この系のか

41

42

かる特徴的挙動は極めて重要である。標準的熱硬化型無溶剤シリコン剥離剤は、ほとんどのポリエチレンまたはポリプロピレンフィルム上で、これら基体の破壊的分解を防止するのに十分な低さのオープン温度では硬化させることができない。しかし、本発明のエポキシシリコン剥離組成物は紫外線に短時間露出するだけで、基体に何の影響も与えずに硬化させることができる。

紫外線硬化に関する別の評価を、P. P. G. モデル 1202 AN 紫外線処理装置 (Ultraviolet Processor) を用いて行うことができる。この P. P. G. 装置は被照射面に 200 ワット / 平方インチの焦点合致放射線を放射する 2 つの Hanovia 中圧水銀蒸気紫外線灯を用いる。紫外線を照射すべきサンプルを剛固な支持ボードに取り付け、次いで約 5 ~ 500 フィート / 分の可変速度で走行するコンベヤベルトに載せて紫外線灯の下に通過させる。水銀灯の焦点合致放射線は走行するコンベヤベルト上の幅約 6 インチの区域に限定されているので、露出時間は紫外線灯下 / 回通過毎に約

0.06 ~ 6 秒の範囲で変化する。

#### 実施例 7

本例も本発明のエポキシ官能性シリコン流体の硬化挙動を具体的に示す。試料流体の被覆浴に / 重量 % のビス (4-ドデシルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩を加えて触媒添加を行つた。これらの流体をドクターブレードを用いて、支持ボードに予め固定された PEK, SCK またはマイラーの 4 インチ × 10 インチ試片に手塗りした。次に被覆基体を走行コンベヤに載せ、使用するライン速度に依存する種々の露出時間の間 P. P. G. 処理装置の紫外線灯に露出した。露出後、前述したように平乾き、移行および摩擦落ちの存否を調べることによつて被覆流体を硬化度合について定性的に調べた。P. P. G. 紫外線処理装置は、前述した実施例で用いた単一 H3T7 紫外線灯より著しく多量の放射エネルギーを試験サンプルに与えるので、これらの剥離組成物試料に関して観察される硬化時間は前述した実施例で報告された値よりはるかに短い。第

43

44

Ⅱ表に、4-ビニルシクロヘキセンオキシドの重量パーセントとして表わされる種々の量のエポキシ官能基を含有するエポキシ官能性シリコン流体についての硬化時間を秒で示す。表中の項目「ビニル重量 %」は、水素官能性前駆流体のヒドロシル化反応中にビニルエポキシドに加えられるビニル官能性ジメチルシリコン流体の量を示す。少量のビニル官能性シリコン流体の添加が低粘度生成物を得る優れた方法であることを確かめた。表から明らかなように、上述した通りに製造されたエポキシ官能性流体の粘度は、エポキシ含量およびビニル流体を介して生起する予備架橋の度合の双方に直接依存する。無溶剤シリコン塗布には約 300 ~ 1,000 センチポアズの粘度がもつとも好適である。エポキシ含量が 3 % のように低いとき、例外的に速い硬化がポリエチレン基体上で認められる。SCK およびマイラー上での硬化速度はほぼ等しかつた。従つて、硬化速度がエポキシ含量に正比例することが明らかであり、エポキシ含量が 20 % を上回る実験 E で硬化速度

の顕著な増加が見られる。上述したように、合成過程でビニル官能性流体を用いることによりエポキシ官能性シリコン中間流体にもたらされる予備架橋の度合と硬化速度との間にも相関がある。5 ビニル官能性流体の量が多ければ硬化速度は著しく速くなる。かゝる予備架橋材料を用いることにより、予備架橋なしの場合に組成物中のエポキシ含量を下げると硬化性能が弱められるのを最小限に抑えることができる。

第 Ⅱ 表

試料	エポキシ重量%	ビニル重量%	粘度	硬化時間 (秒)		
				SCK	PEK	マイラー
A	7.8	2.1	670cps	1.0	0.2	1.0
B	6.1	0	280cps	1.5	0.4	1.5
C	5.8	2.1	350cps	1.0	0.2	1.0
D	5.75	2.4	675cps	1.5	0.4	2.0
E	26.0	0	1200cps	<0.1	<0.1	<0.1
F	3.4	4.6	312cps	1.5	0.6	3.0
G	2.9	5.8	800cps	3.0	1.0	5.0

45

46

## 実施例 8

エポキシ官能性シリコン組成物の紙剝離剤としての有用性を一層よく評価するために、普通の強接着性接着剤と接触したときのこれら材料の硬化被膜の剝離特性を定量測定する。試験組成物を実施例3および4に記載した合成法に従って製造した。これら組成物をノ重量%のビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩で触媒添加し、その薄い被覆をドクターブレードでSCKに被覆し、次いでP. G. 処理装置で紫外線に1.5秒間露出した。次にCurity Wet-Pruf 接着テープ(No. 3/42)の1/2インチ×6インチ片2枚を硬化済みエポキシシリコン被膜に当て、485ポンドのゴムローラを2回通過させて所定位置に押圧した。同じ1/2インチ×6インチのテープ片を既にシリコン層と接触状態にある2枚のテープの一方の上にしっかりと貼付けた。この層はブランク、即ち対照である。このように製造した積層品を140°Fのオーブン中で20時間老化させた。オープンから取

出した後、試験積層品を温度74°F、相対湿度50%の室内条件にて放冷した。

対照テープを試験テープの背面から注意深くはがし、清浄なステンレス鋼「Q」パネルに貼付けた。次に、Instron 試験装置を用いて試験テープを硬化済みエポキシ-シリコン表面から1/2インチ/分の割合で引張ることにより、試験テープをシリコン表面からはがすのに必要な力を測定し、必要な力をグラム(g)で記録した。試験テープ片をシリコン剝離表面からはがした後、2枚の試験テープ片の一方をステンレス鋼「Q」パネルに対照テープと並べて貼付けた。対照テープおよび(シリコン面からはがした)試験テープ双方をステンレス鋼表面からはがすのに必要な力を記録した。第二接着の割合(SA%)は試験テープ片および対照テープ片それぞれの測定結果を比較することにより計算できる。SA%は試験テープ値を対照テープ値で割った値に等しい。90% SA以上のデータは、シリコンの接着剤への移行が有意な程度は起らなかったことを示す。こ

(47)

(48)

の試験は前述したスコッチテープ移行試験の定量版である。種々のサンプルについての試験結果をSA%とエポキシ含量%とを対応させて第IV表に示す。ここでもエポキシ量は4-ビニルシクロヘキセンオキシドの形態のエポキシ官能基を示す。

第 IV 表

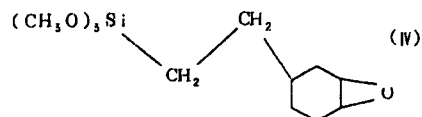
サンプル	エポキシ%	剝離(6回, g)	SA%
A	2.9	20~45	90
B	3.4	20~40	90
C	5.8	25~40	100
D	7.8	35~60	100
E	11.0	70~100	100
F	26.0	350~400	100
G	37.0	350~500	100

比較例を示すと、標準的溶剤分散シリコン剝離剤は代表的にはこれらの条件下で40~70%の剝離力を呈する。従って、エポキシ含量が約8%以下に限定されていれば、本発明のエポキシ

(49)

官能性ジメチルシリコン流体を紫外線で硬化させて、満足な剝離性能を有する非付着性表面を形成することができる。勿論、もつと高い剝離力に調節するのが望ましい用途では高エポキシ含量の組成物が有用である。本発明においては、上記エポキシ官能性シリコンのエポキシ含量を調節するだけで広い範囲の剝離特性が得られる。

紫外線硬化紙剝離組成物の基体への接着性は、実施例7に記載した通りのビニル官能性エポキシ10%のSi-H前駆流体へのヒドロシル化付加反応中に、次式:



を有するβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを少量加えることにより改良できる。このエポキシ化合物の添加により、硬化エポキシ-シリコンフィルムのセル

(50)

ロース基体への接着を著しく改良できる。

新規な紫外線硬化性エポキシ官能性シリコーン紙剝離流体を次のようにして合成することができる。

#### 実施例 9

60gの粘度220センチポアズのジメチルビニル連鎖終端線状ポリジメチルシロキサン流体を30gの $\alpha$ -ビニルシクロヘキセンオキシド、5gの $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランおよび0.05gの白金触媒と一緒にした。これらの材料を2Lフラスコ中の400gのヘキサンの溶解した。このフラスコに、合計43重量%のSi-H単位を含有するジメチル水素連鎖終端ポリジメチル-メチル水素シロキサンコポリマー300gを加えた。この材料をヘキサン溶液にかきまぜながら40分間にわたってゆつくり加えた。添加後、得られた反応混合物を73°Cで2時間還流させ、10gのノルマルヘキセンを掃去剤として加えた。完全還流をさらに16時間行つた。真空下80°Cでヘキサン溶剤お

よび余分なヘキセンをストリッピング除去したところ、透明な粘稠な流体が残る、この流体は粘度600センチポアズを有し、7.6重量%のエポキシドを $\alpha$ -ビニルシクロヘキセンオキシドの形態で含有した。赤外線分析では未反応Si-H基が検出されなかつた。

上記とまったく同様にして別のサンプルを製造した。しかし、この合成では $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを含有させなかつた。これら2つの生成物を1.5重量%のビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩で触媒添加し、次いでドクターブレードで40ポンドSCK紙に被覆し、P. P. G. 紫外線処理装置内で紫外線で硬化させた。シラン(IV)を含有する組成物は、約0.15秒の紫外線露出で硬化して、紙基体からこすれ落ちる傾向がほとんどない平乾きおよび移行のない不粘着性被膜になつた。これに対して、シランカップリング剤(IV)を含有しない同じ流体は、硬化被膜のSCK基体からの望ましくない摩

50

52

擦落ちを防止するためには、1.0秒以上の紫外線露出を必要とした。従つて、添加剤(IV)の使用により、無添加時に満足な硬化を達成するのに必要なライン速度を5~10倍上げることができる。

#### 実施例 10

エポキシ官能性シリコーン組成物の紫外線硬化被膜の剝離特性のさらに他の定量測定値を得た。粘度500センチポアズおよびエポキシ含量7.3%を有する組成物を実施例9と類似の態様で製造した。同じく1.5重量%のヨードニウム塩触媒を組成物に加えた。薄い被覆をドクターブレードで40ポンドSCK紙に塗布し、実施例9に記載したように紫外線に0.15秒露出して硬化させ、平乾きおよび移行のない不粘着性表面とした。硬化シリコーン被膜を室温で2時間老化させた後、モンサント社製GMS-236(Gelva 263)潤滑アクリル接着剤の厚さ10ミルの層をシリコーン層の上に塗布し、次いで室温で15分間、さらに150°Fで15分間硬化させた。次に接着剤層の上にSCK素材の第2シートをしつかり押当てた。

このように製造した積層品を2インチ×9インチ片に切り、75°Fまたは140°Fで老化させた。これらの積層品の剝離試験を積層品の製造直後そして老化中一定間隔で行つた。即ち、SCK/接着剤層をSCK/シリコーン層から角度180°で400インチ/分で引張つた。2層をはがすのに必要な力をグラム(g)で記録した。この試験の結果を第V表に示す。

第 V 表

剝 離 (g)

積層品老化時間	75°F老化サンプル	140°F老化サンプル
初期	30	30~35
1日	30	40~60
1週	40	50~60
2週	30~40	45~55
4週	40~55	50~65

#### 実施例 11

本発明の紫外線硬化性エポキシ官能性シリコーン剝離組成物の適用範囲の広さを、各種の普通

53

54

接着剤を用いて実証する。ノバッチのエポキシ-シリコーン流体を製造するために、6/0 $\phi$ の粘度150センチポアズのジメチルビニル連鎖終端ポリジメチルシロキサン流体を305 $\phi$ の $\alpha$ -ビニルシクロヘキセンオキシドおよび50 $\phi$ の $\beta$ -(3, $\alpha$ -エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランと一緒にした。これらの材料を前述したように0.2 $\phi$ の白金触媒と混合し、4 $\phi$ のヘキサンに溶解した。この溶液にかきまぜながら、粘度130センチポアズを有し4/8 $\phi$ のメチル水素シロキシ単位を含有するジメチル水素連鎖終端ポリジメチル-メチル水素シロキサンコポリマー3 $\phi$ をゆつくり加えた。添加後、反応混合物を73 $^{\circ}$ Cで4時間還流し、次いで70 $^{\circ}$ C以下に冷却し、ここで100 $\phi$ のノルマルヘキセンを加え、還流をさらに15時間継続して反応を完了させた。還流後、ヘキサン溶剤および未反応ヘキセンを30 $\phi$ の真空下100 $^{\circ}$ Cでストリッピング除去し、粘度550センチポアズを有し約2.5 $\phi$ のエポキシ官能基を $\alpha$ -ビニルシクロヘキセンオキシドの形態

で含有する透明な琥珀色の流体生成物を得た。赤外分析では未反応メチル水素官能基の残存が検出されなかつた。前述したように、少量(ノ〜2重量%)の $\beta$ -(3, $\alpha$ -エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランをこれら組成物に加えると、組成物の硬化および紙基体への接着が改良される。しかし、この物質は有用な添加剤であるが、その使用は紙剥離生成物の性能に必須ではない。

100部の上記エポキシ官能性シリコーン流体を2部のビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩と、触媒がシリコーン中に均一に分散されるまで混合した。触媒添加組成物を、3本ロールのオフセットグラビア・パイロットコーターを用いて幅18インチの低密度ポリエチレン被覆クラフト紙のロールに被覆した。かゝるオフセットグラビア装置が無溶剤シリコーンの均一な薄膜を剥離用の紙基体に堆積するのに特に極当であることが当業者に認識されるであろう。300ワット/平方インチの焦点

50

50

合致放射線が発生する1個の長さ18インチのHanovia 中圧水銀蒸気紫外線灯を移動する基体の上方に塗布ヘッドから3フィート以内に設置し、かくして紫外線をシリコーン被覆紙の幅全体にわたって集中させた。PEK基体上に100フィート/分以下のライン速度で乾燥および移行のない硬化被膜を得た。このライン速度では紫外線露出時間が約0.05秒であつた。

低密度ポリエチレン被覆クラフト基体は熱に極めて敏感であり、通常の熱硬化性シリコーン剥離被覆をかゝる基体上で硬化させることができない。しかし、本発明の紫外線硬化性組成物はこの用途に特に適当である。硬化被膜の剥離性能を評価するために、各種のシリコーン被覆を75フィート/分のライン速度で得た。PEK基体上の硬化被膜を0〜30 $^{\circ}$ Cで1週間保存し、3種の普通の接着剤を用いて積層品をつくつた。これらのエポキシ-シリコーン被膜の剥離特性を前述したのと同様にグラム( $\phi$ )で測定した。結果を第VI表にまとめて示す。

第 VI 表

サンプル	シリコーン被覆 (ポンド/速)	剥離( $\phi$ )		
		M-12*	A-40**	Gelva***
1	0.36	80~100	110~140	55~70
2	0.24	110~120	160~200	60~80
3	0.47	70~95	110~135	50~60
4	0.57	65~85	90~120	40~55

\* M-12 可剥性SBR接着剤(Dennison Mfg. Co.)

\*\* A-40 永久SBR接着剤(Dennison Mfg. Co.)

10 \*\*\* Gelva 263アクリル接着剤(Monsanto)

もつとも少量のシリコーン被覆について他より高い剥離値が認められた。これらの値は120 $^{\circ}$ Fで2週間の促進老化後にもほとんど変らなかつた。上述したように、強接着性のGelva接着剤に対して100 $\phi$ 以下である剥離測定値は、有利な剥離製品と認められる。

特許代理人 7630 生 沼 徳 二

20

20

50

50